

FR2496502

© 200002 / EPO

PN - FR2496502 A1 19820625
PD - 1982-06-25
PR - AT19800006170 19801218
OPD - 1980-12-18
AB - A process for the multilayer coating of conductive articles consists in applying a prime coat by the electrocoating process, the article being connected as cathode, in incompletely crosslinking the prime coat by heat to at least 10% below the maximum degree of crosslinking and in applying a, possibly pigmented, top coat and, if appropriate, a clear coat by spraying, immersion, flow-coating or rolling and completely curing all coats jointly by high-energy radiation, in particular electron beams.
IN - LEITNER WOLFGANG; PAMPOUCHIDIS GEORG
PA - VIANOVA KUNSTHARZ AG [AT]
EC - B05D7/16+B+M3; C08G18/64F5; C08G18/67A; C08G18/80H4; C08G18/81K3B4+18/67A; C25D13/22
IC - C09D5/40; B05D7/14; B05D3/00; C25D13/08
CT - US4083763 A [X]; FR2409328 A [A]
TI - Multilayer coating of conductive articles - by electrodeposition of primer, partially curing, applying top coating and irradiating with high energy beam
PR - AT19800006170 19801218
PN - DE3105055 A 19820624 DW198226 014pp
- FR2496502 A 19820625 DW198232 000pp
- AT8006170 A 19840615 DW198428 000pp
- IT1139598 B 19860924 DW198824 000pp
PA - (VIAN) VIANOVA KUNSTHARZ AG
IC - B05D1/38 ;B05D3/06 ;B05D7/16 ;C09D3/48 ;C09D5/40 ;C25D13/06
IN - LEITNER W; PAMPOUCHID G
AB - DE3105055 Multilayer coatings are applied to conductive articles by cathodic dip deposition of a primer comprising a crosslinkable binder which is water dilutable after neutralisation with acids, crosslinking the coated article after opt. rinsing with water and removing residual water to a crosslinking degree at least 10% below the maximum crosslinking degree, applying a top coating of high energy radiation curable binder by spray-, dip-, roller-or soak coating and hardening both layers by high energy irradiation.
- The coatings have excellent corrosion- and stone impact resistance and excellent adhesion since the top layer is bonded to the lower primer layer. The process is esp. suitable for vehicle rims.
OPD - 1980-12-18
AN - 1982-52592E [26]

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
[A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction.]

2 496 502

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

N° 81 23742

(21)

(54) Procédé pour le vernissage des objets conducteurs.

(51) Classification internationale (int. Cl.⁸) B 05 D 7/14, 3/00; C 25 D 13/08 / C 08 D 5/40.

(22) Date de dépôt..... 18 décembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Autriche, 18 décembre 1980, n° A 6170/80.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 26-6-1982.

(71) Déposant : Société dite : VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en Autriche.

(72) Invention de : Wolfgang Leitner et Georg Pampouchidis.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

D Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 18

2496502

1

Procédé pour le vernissage des objets conducteurs.

L'invention concerne un procédé pour le vernissage des objets conducteurs, dans lequel une couche d'apprêt ou de fond, formée par dépôt cathodique suivant le procédé de vernissage par électrophorèse, est munie d'un vernis de finition réticulable par un rayonnement fortement énergétique, la peinture de finition et la couche de fond se trouvant dessous étant durcis en même temps par le rayonnement fortement énergétique après une pré-réticulation thermique de la couche de fond.

- 10 Le durcissement de couches de fond formées par dépôt anodique seules par action d'un rayonnement fortement énergétique, notamment d'un faisceau d'électrons, est connu d'après la littérature. Ainsi, dans le brevet, AT 301 720 ou respectivement le brevet GB 1 207 469,
- 15 les demandes de brevet DE-OS publiées sous les n° 16 21 911 et 20 15 287 ou la demande de brevet DE-AS mise à l'inspection publique sous le n° 17 20 717, des mélanges, émulsifiés dans de l'eau, de polyesters ou de polymérisats, non saturés solubles dans l'eau après neutralisation par des bases, et de monomères copolymérisa-
- 20 bles sont déposés au niveau de l'anode par action d'un courant continu. Les revêtements obtenus sont amenés sous la source de rayonnement et durcis après élimination par lavage du matériau du bain qui adhère et une
- 25 éventuelle élimination par soufflage des gouttes d'eau.

Mis à part les inconvénients connus que présentent les revêtements anodiques vis-à-vis des couches de fond déposées cathodiquement, il existe d'autres problèmes pour maintenir la stabilité du bain en raison des monomères émulsifiés, de la teneur en eau pas toujours uniforme des pellicules déposées, ainsi que pour l'adhé-

30 rence entre couches, presque toujours absente, de l'autre couche de vernis déposée sur une telle couche de fond.

2496502

2

Les avantages du durcissement de revêtements par un rayonnement fortement énergétique, notamment par un faisceau d'électrons, résident surtout dans la possibilité de fabriquer des pellicules possédant des propriétés de surface excellentes à des températures de réticulation faibles, ce qui, par rapport au vernissage au vernis à cuire, épargne des phases de chauffage et de refroidissement relativement longues. Un inconvénient des revêtements qui sont réticulés par un faisceau d'électrons réside dans leur mauvaise adhérence aussi bien sur des substrats métalliques que sur les couches de fond courantes.

Pour préparer des vernissages à deux couches ou plus, il serait souhaitable de combiner les deux procédés pouvant être mis en oeuvre de façon extrêmement rationnelle mais pour la plupart des applications, par exemple pour le vernissage en série d'objets métalliques, tels que des jantes de roue pour des véhicules automobiles et d'autres pièces dites petites pièces dans l'industrie automobile ou d'autres secteurs.

On a maintenant trouvé qu'on pouvait obtenir des revêtements possédant de très bonnes propriétés sur des objets conducteurs, de préférence métalliques, en réticulant partiellement sous l'action de chaleur une couche de fond déposée cathodiquement à base de liants réticulables, en déposant sur cette couche non complètement durcie en peinture de finition réticulable par un rayonnement fortement énergétique, et en effectuant un durcissement complet du vernis de finition et de la couche de fond se trouvant dessous au moyen d'un faisceau d'électrons ou d'un rayonnement fortement énergétique équivalent.

Par conséquent, la présente invention concerne un procédé pour le vernissage en plusieurs couches d'objets conducteurs, caractérisé en ce que :

1) on dépose une couche de fond, à base de liant

249650

3

délayable dans l'eau après neutralisation par des acides et réticulable par polymérisation, sur un objet conducteur branché comme cathode, suivant le procédé de vernissage par électrophorèse,

5 2) on réticule l'objet recouvert, éventuellement après élimination par lavage à l'eau du matériau du bain qui adhère et éventuellement après élimination des particules d'eau restantes, par action de chaleur, jusqu'à un degré de polymérisation qui est inférieur.
10 d'au moins 10 % au degré de réticulation normal.

3) on applique sur cette couche de fond, par projection, immersion, versage ou application au rouleau, un vernis de finition à base de liant réticulable par un rayonnement fortement énergétique, et

15 4) en durcissant toute la structure de vernis existant alors par action d'un rayonnement fortement énergétique.

Les revêtements de peinture obtenus suivant l'invention se caractérisent par une très bonne résistance
20 à la corrosion et au gravillonnage, qui doit être attribuée entre autres également à l'adhérence particulièrement bonne entre la couche de fond et le vernis de finition. Cette propriété peut être attribuée au fait qu'au dessus des endroits de réticulation non
25 complètement utilisés de la couche de fond, il se produit un ancrage supplémentaire du vernis de finition lors du durcissement par le rayonnement fortement énergétique.

Pour la fabrication de la couche de fond, on utilise avantageusement des liants qui possèdent dans leur
30 édifice moléculaire un nombre de liaisons doubles, de préférence en fin de chaîne, polymérisables, suffisant pour la réticulation. De tels liants pour le dépôt cathodique suivant le procédé de revêtement par électrophorèse sont décrits par exemple dans les brevets
35 GB 1 551 509 et 1 551 496, et les brevets AT 343 769,

2496502

4

345 407, 346 987, 346 989, 353 369, 356 226. Ce type de liants est utilisé de préférence du fait que d'une part en raison de leurs liaisons doubles en fin de chaîne, lors du durcissement par polymérisation thermique, ils
5 fournissent des pellicules possédant de très bonnes propriétés de résistance, et que, d'autre part, en raison des endroits polymérisables restant lors du durcissement incomplet, l'ancrage de la couche de vernis qui suit est assuré.

10 Cependant, il est également possible d'adapter des systèmes courants pouvant être déposés cationiquement au procédé suivant l'invention en introduisant une quantité minimale au niveau des liaisons doubles en fin de chaîne dans de tels liants. De telles modifications
15 sont décrites par exemple dans les brevets AT 343 770, 343 771 et 356 226.

Les méthodes de dépôt suivant le procédé de revêtement par électrophorèse sont connues de l'homme de l'art et n'ont par conséquent pas besoin d'être décrites en détail. Les conditions de dépôt sont différentes
20 pour les produits ou groupes de produits individuels et sont indiquées dans les documents correspondants.

Il est essentiel suivant l'invention de respecter les limites indiquées en ce qui concerne le degré de réticulation devant être respecté lors du durcissement thermique incomplet de la couche de fond déposée suivant le procédé de revêtement électrophorétique. Pour
25 obtenir une bonne adhérence entre les couches, il ne doit pas être supérieur à 90 %, et de préférence être compris entre 50 et 90 %, du degré de réticulation maximal.

La limite inférieure du degré de réticulation lors du durcissement incomplet dépend de la possibilité de durcir la pellicule déposée suivant le procédé de
35 revêtement électrophorétique qui est sèche en même temps que le vernis de finition, par un rayonnement fortement

2496502

5

énergétique.

Dans de tels cas, le degré de réticulation obtenu par polymérisation thermique peut également se trouver dans la gamme de 10 à 60 %.

5 Les conditions de cuisson peuvent être déterminées par exemple en fixant la résistance à l'acétone ou à la méthyléthylcétone. Les températures de cuisson peuvent être choisies entre 110 et 190°C, de préférence entre 130 et 180°C. Les durées de cuisson sont comprises, en 10 concordance avec la température choisie et le degré de réticulation souhaité, entre 5 et 30 minutes. Naturellement, on peut également choisir des temps de passage plus longs, mais habituellement, ceux-ci ne sont pas admis en pratique.

15 L'application au vernis de finition se fait de la manière habituelle pour de tels systèmes, par exemple par pulvérisation, immersion, versage ou application au rouleau. Le cas échéant, la peinture de finition peut également être constituée par une laque de base pigmen- 20 tée et un vernis transparent appliqué par dessus. Les systèmes de peinture correspondants, qui peuvent être réticulés par un rayonnement fortement énergétique, notamment un faisceau d'électrons, ainsi que les installations utilisées sont connus d'après la littérature.

25 Des liants correspondants sont connus par exemple d'après les brevets AT 323 298, 336 148, 335 023, 338 944, la demande de brevet DE-OS publiée sous le n° 24 29 527 ou le brevet US 4 164 486. Le procédé suivant l'invention peut être utilisé pour le vernissage de substrats 30 conducteurs. Comme substrat, on utilise habituellement des métaux qui soit sont seulement dégraissés, soit sont soumis en plus à une phosphatation. Le procédé convient notamment pour le vernissage de jantes de véhicules.

35 L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants qui ne sont pas limitatifs. Toutes les

2496502

6

proportions en parties ou en pourcentages se rapportent à des unités de poids et à de la résine solide, à moins qu'il en soit indiqué autrement.

Exemples 1-11.

- 5 Dans les conditions indiquées dans le tableau ci-dessous, on a recouvert cathodiquement de façon habituelle, suivant le procédé de revêtement électrophorétique, des tôles d'acier au phosphate de zinc. Les tôles munies de ce revêtement ont été lavées à l'eau désionisée et l'eau qui y adhérait a été éliminée par soufflage d'air comprimé. Les conditions de cuisson ont été respectivement déterminées par un essai préliminaire dans lequel on déterminait la résistance à la méthyléthylcétone d'une tôle soumise à une cuisson à
- 10 15 190°C pendant 30 minutes.

Le vernis transparent a été appliqué par pulvérisation et durci avec le débit d'exposition indiqué dans le tableau.

Matériaux utilisés dans les exemples.

- 20 1. Couche de fond déposée cathodiquement suivant le procédé de revêtement électrophorétique, dite couche de fond KETL.

1 Liant.

W 1 : brevet AT 342 169, exemple 2.

25 W 2 : brevet AT 342 169, exemple 6.

W 3 : (a) 380 g d'une résine époxy à base de bisphénol A (équivalent époxy environ 190) et 564 g d'un hémio-ester constitué par de l'anhydride tétrahydrophthalique et du méthacrylate d'hydroxyéthyle sont mis à réagir,

30 en solution à 80%, dans de l'acétate de monoéthyléther d'éthylène glycol à 105°C, jusqu'à obtention d'un indice d'acide inférieur à 5 mg de KOH/g. On ajoute ensuite 364 g d'un monoisocyanate basique (constitué par des quantités équimolai-

35 res de diisocyanate de toluylène et de diéthyléthanoline (80% dans de l'acétate de monoéthyléther d'éthylène glycol) et on laisse réagir 2 heures à 60-70°C. Le produit est dilué

249651

7

avec du monoéthyléther d'éthylène glycol jusqu'à 70 % en poids de matières solides.

(b) 380 g de la résine époxy utilisée dans (a) sont mis à réagir avec 210 g de diéthanolamine pendant 3 heures à 130°C. Ensuite, on dilue avec de l'acétate de monoéthyléther d'éthylène glycol jusqu'à 70% en poids de matières solides et on fait réagir, à 60-70°C, pendant 2 heures, avec 380 g d'un monoisocyanate non saturé (constitué par des quantités équimolaires de diisocyanate de toluène et de méthacrylate d'hydroxyéthyle). Le produit est dilué avec de l'acétate de monoéthyléther d'éthylène glycol jusqu'à 70% en poids de matières solides.

(c) on mélange 80 g du produit (a) et 20 g du produit (b) et on l'utilise comme liant W3. Pour la neutralisation lors de la fabrication du bain de dépôt cathodique suivant le procédé de déposition électrophorétique, on utilise de l'acide formique.

W 4 : (a) 380 g de la résine époxy utilisée dans W 3 (a) sont mis à réagir dans une solution d'acétate de monoéthyléther d'éthylène glycol à 100-110°C avec 144g d'acide acrylique jusqu'à obtention d'un indice d'acide de pratiquement 0. Après addition de 329 g d'un monoisocyanate basique (constitué par des quantités équimolaires de diisocyanate de toluène et de diméthyléthanolamine en solution à 80 % dans de l'acétate d'éthylène glycol) on laisse réagir à 60-70°C jusqu'à une valeur NCO de pratiquement 0. Le produit est dilué avec de l'acétate de monoéthyléther d'éthylène glycol jusqu'à une teneur de 70 % en matières solides.

(b) 380 g de la résine époxy utilisée dans (a) sont ajoutées lentement, dans une solution d'acétate de monoéthyléther d'éthylène glycol, à 90-120°C, à 210 g de diéthanolamine, et on laisse réagir 1 heure à 150°C. On laisse ensuite réagir, à 60-70°C, avec 380 g d'un monoisocyanate non saturé (voir W 3 (b)) jusqu'à obtention d'une valeur NCO de 0, et le produit est dilué avec de l'acétate de monoéthyléther d'éthylène glycol jusqu'à une teneur de 70% en

2496502

8

poids de matières solides.

(c) on dilue 250 g d'une résine époxy à base de bisphénol A (EG = environ 500), 1300 g d'une résine époxy à base de novolaque phénolique (EG 170-180),

- 5 742 g d'un héli-ester d'anhydride tétrahydrophtalique en solution à 80 % dans du MIBK et de la N-2-hydroxy-propyl-5-méthyloxazolidine, 80 g de diéthylaminopropylamine, 73 g de diéthylamine, 667 g d'un héli-ester d'anhydride o-phthalique, et de méthacrylate d'hydroxy-
10 éthyle, et 168 g d'acide gras tallolique avec du mono-éthyléther d'éthylène glycol jusqu'à une teneur de 65% en poids de matières solides et on laisse réagir à 75°C jusqu'à obtention d'un indice d'acide de moins de 5 mg de KOH/g.
W 5 : brevet AT 348 634, exemple 4.

15 2. Fabrication de peinture.

Peinture A (constituée par W 1 - W 3 et W 5) : les résines sont partiellement neutralisées avec la quantité né-

- cessaire d'acide (à savoir pour 100 g respectifs de
résine solide, pour W 1 : 3,6 g d'acide acétique, pour
20 W 2 : 3,8 g d'acide acétique, pour W 3 : 4,0 g d'acide formique, pour W 5 : 3,8 g d'acide acétique). A partir de cette solution de résine, on fabrique, avec un tricylindre, un concentré de peinture qui
contient, pour 100 g de résine solide, 14,6 g de dioxy-
25 de de titane, 9,4 g de pigment de silicate d'aluminium, 2,5 g de silicate de plomb, 2,5 g de chromate de strontium et 1 g de noir de charbon. Le concentré est dilué avec de l'eau désionisée jusqu'à une teneur en matières solides de 10 %.

- 30 Peinture B à partir du composant W 4 (c), qui est neutralisé avec 30 millimoles d'acide acétique, 100 g de résine solide, on fabrique avec un moulin à perles un concentré de peinture qui contient, pour 100 g de résine solide, 23 g de pigment de silicate d'aluminium, 24 g
35 de dioxyde de titane, 2 g de pigment de silicate de plomb, 1 g de noir de charbon et 10 g d'eau dé-

2496502

9

sionisée. Une quantité de concentré de peinture correspondant à 15 g de résine solide est ajoutée à un mélange constitué par 70 g (résine solide) du composant W 4 (b), qui est neutralisé avec 60 millimoles d'acide acétique/100 g de résine solide. Après un bon mélange intime, la peinture est diluée jusqu'à obtention d'une teneur de 12 % en poids de matières solides.

II Peinture de durcissement par faisceau d'électron.

1. Liant.

- 10 E 1 : 400 g de la résine époxy utilisée dans W 1 sont mis à réagir avec 144 g d'acide acrylique, à 110°C, jusqu'à obtention d'un indice d'acidité inférieur à 3 mg de KOH/g, et sont dilués avec du diacrylate d'hexanediol jusqu'à une teneur de 70 % en matières
- 15 solides.
- E 2 : 1000 g d'un polyester saturé obtenu à partir de 102 g d'acide adipique, 16 g de néopentylglycol, et 121 g de triméthylolpropane sont mis à réagir avec 870 g d'un monoisocyanate non saturé (constitué par
- 20 des quantités équimolaires de diisocyanate de toluylène et d'acrylate d'hydroxyéthyle), à 60-70°C, en solution à 80 % dans du diacrylate d'hexanediol, jusqu'à obtention d'une valeur NCO de pratiquement 0, et sont dilués avec du diacrylate d'hexanediol jusqu'à une teneur de
- 25 70 % en matières solides.
- E 3 : 400 g de la résine époxy utilisée dans W 1 sont mis à réagir avec 564 g d'un héli-ester d'anhydride d'acide tétrahydrophthalique et de méthacrylate d'hydroxyéthyle, à 110°C, jusqu'à obtention d'un indice
- 30 d'acide inférieur à 5 mg de KOH/g, et sont dilués avec un mélange 1/1 de diacrylate de néopentyle glycol et d'acrylate d'hydroxyéthyle, jusqu'à obtention d'une teneur de 70 % en poids en matières solides.
- E 4 : 400 g de la résine époxy utilisée dans W 1 sont
- 35 mis à réagir avec 210 g de diéthanolamine, pendant 3 heures, à 130°C. Le produit résultant est dilué avec du

2496502

10

diacrylate d'hexanediol jusqu'à une teneur de 80 % en poids en matières solides, puis mis à réagir avec 725 g du monoisocyanate non saturé utilisé dans E 2, à 60-70°C, jusqu'à obtention d'une valeur de NCO de pratiquement 0. Le produit est dilué avec de l'acrylate d'hydroxypropyle jusqu'à une teneur de 70 % en poids en matières solides.

2. Fabrication de la peinture.

10 100 g de résine solide sont dilués avec un mélange 3/1 de diacrylate de tétraéthylène glycol et d'acrylate de 2-hydroxypropyle jusqu'à obtention d'une viscosité de 80" (DIN 53 211, 23°C). On fabrique une laque argentée par addition, en agitant, de 23 g de pâte d'aluminium ainsi que d'un agent d'étalement.

15 III. Description de la méthode de contrôle.

1. Contrôle du degré de réticulation de la couche de fond KETL. Pour les produits, on a établi des courbes qui montrent la dépendance de la résistance à la méthyléthylcétone vis-à-vis de la température de cuisson ou
20 respectivement du temps de cuisson. Le "degré de réticulation" désigne le pourcentage de la résistance aux solvants (en fonction du temps) de la tôle soumise à l'essai. On suppose qu'une résistance aux solvants de 100 % est celle d'un revêtement cuit pendant 30 minutes
25 à 90°C.

2. Dureté : suivant la norme DIN 53 157 (König).

3. Adhérence : la mesure de l'adhérence entre les couches intermédiaires se fait avec l'essai de grattage suivant BRAIVE au moyen de l'appareil de
30 CLEMEN (modèle OCF 55). Dans le tableau, on a indiqué le poids avec lequel la structure de vernis n'est pas encore détériorée avec cette méthode. Lorsque le poids est augmenté de 100 g, dans les essais comparatifs, la peinture de finition se détache de la couche de fond.
35 Pour les structures de la peinture suivant l'invention, lors du dépassement des valeurs indiquées toute la structure

24965

11

de la peinture est détruite. Dans aucun cas, on n'a
observé un détachement de la peinture de finition
seule.

2496502

Exemple	COUCHE DE FOND KETL				LAQUE DE FINITION ESH		CONTROLE	
	RESINE/LAQUE	CONDITIONS DE CUISSON			RESINE	Densité d'exposition Mrad	Dureté s	Adhérence g
		Temp °C	Temps min	Degré de réticulation %				
1	W1/a	160	15	55	E 1	3	230	1400
2	W3/a	140	25	25	E 2	3	190	1500
3	W2/a	180	10	55	E 3	3	220	1200
3 a	W2/a	190	30	100	E 3	3	240	400 COMPARAISON
4	W4/b	180	10	75	E 4	3	240	1300
5	W5/a	150	20	45	E 2	2,5	180	1200
6	W5/a	170	30	85	E 2	2,5	200	1000
6 a	W5/a	190	30	100	E 2	2,5	210	300 COMPARAISON
7	W4/b	150	25	40	E 2	2,5	180	1500
8	W5/a	160	15	50	E 1	3	230	1400
9	W2/a	160	15	55	E 4	3	235	1400
10	W2/a	180	10	65	E 1	3	220	1200
11	W1/a	180	15	80	E 3	4	240	1100
12	W3/a	130	20	15	E 3	4	245	1400
12 a	W3/a	190	30	100	E 3	4	240	600 COMPARAISON

2496501

13

REVENDICATIONS

1. Procédé pour le vernissage en plusieurs couches d'objets conducteurs, caractérisé en ce que :

1) on dépose une couche de fond, à base de liant délayable dans l'eau après neutralisation par des acides et réticulable par polymérisation, sur un objet conducteur branché comme cathode, suivant le procédé de vernissage par électrophorèse,

2) on réticule l'objet recouvert, éventuellement après élimination par lavage à l'eau du matériau du bain qui adhère et éventuellement après élimination des particules d'eau restantes, par action de chaleur, jusqu'à un degré de polymérisation qui est inférieur d'au moins 10 % au degré de réticulation normal,

3) on applique sur cette couche de fond, par projection, immersion, versage ou application au rouleau, un vernis de finition à base de liant réticulable par un rayonnement fortement énergétique, et

4) en durcissant toute la structure de vernis existant alors par action d'un rayonnement fortement énergétique.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la réticulation de la couche de fond jusqu'à un degré de réticulation compris entre 50 et 90 %.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la réticulation de la couche de fond par voie thermique en utilisant des liants, qui sont réticulables au moins partiellement par un rayonnement fortement énergétique, jusqu'à un degré de réticulation compris entre 20 et 90 %, de préférence entre 20 et 80 %.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise un faisceau d'électrons en tant que rayonnement fortement énergétique.

2496502

14

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que pour la couche de fond, on utilise des liants qui possèdent au moins 0,2, de préférence plus de 0,5, liaisons doubles en fin de chaîne pour 1000 unités de poids moléculaire.